

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-144060

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 16/50

16/24

16/34

16/40

H 0 1 L 21/205

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-291393

(22) 出願日

平成6年(1994)11月25日

(71) 出願人 000231464

日本真空技術株式会社

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72) 発明者 石川 道夫

千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技術株式会社千葉超材料研究所内

(72) 発明者 伊東 一幸

千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技術株式会社千葉超材料研究所内

(72) 発明者 橋本 征典

千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技術株式会社千葉超材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 北村 欣一 (外2名)

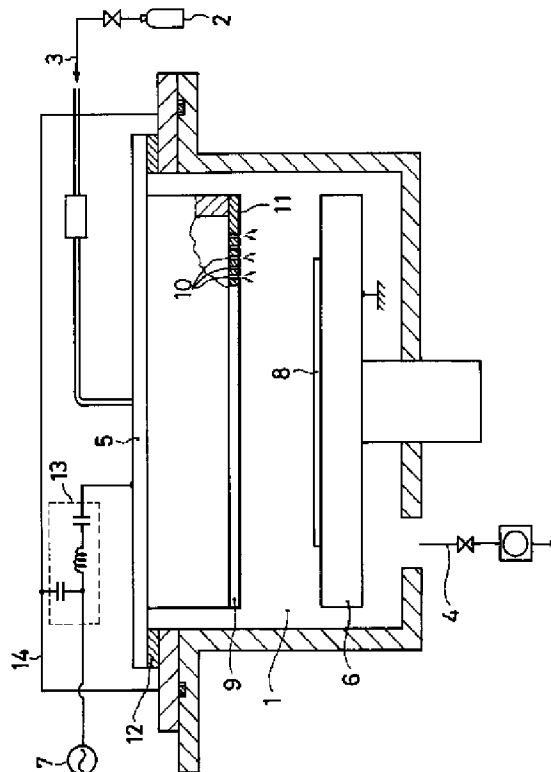
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマCVD装置

(57) 【要約】

【目的】 $a-Si$ 、 SiN_x 、 SiO_2 の成膜と、プラズマクリーニングを繰り返すことが出来て、十分に耐久性を備えたプラズマCVD装置を提供する。

【構成】 排気系を有する真空槽内に少なくとも2個以上の対向した電極を有し、その一方の電極に高周波電力を印加して、真空槽内に導入した SiH_4 、 NH_3 、 N_2O 等の反応性ガスをプラズマ分解して、基板上に $a-Si$ 、 SiN_x 、 SiO_2 等の成膜を行うプラズマCVD装置において、高周波電力を印加する電極を熱膨張係数/耐力が $1.0 (10^{-6}/K) / (kg/mm^2)$ 以下の材料で構成し、その表面にアルミニウム膜またはアルミナ膜を形成したプラズマCVD装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気系を有する真空槽内に少なくとも2個以上の対向した電極を有し、その1方の電極に高周波電力を印加して、真空槽内に導入したSiH₄、NH₃、N₂O等の反応性ガスをプラズマ分解して、基板上にa-Si、SiNx、SiO₂等の成膜を行うプラズマCVD装置において、高周波電力を印加する電極はその表面にアルミニウム膜またはアルミナ膜を形成したことを特徴とするプラズマCVD装置。

【請求項2】 前記高周波電力を印加する電極は反応性ガスを真空槽内に噴出する噴出口を備えたシャワープレートであることを特徴とする請求項第1項に記載のプラズマCVD装置。

【請求項3】 前記高周波電力を印加するアルミニウム膜またはアルミナ膜が表面に形成された電極は熱膨張係数/耐力が1.0(10⁻⁶/K)/(kg/mm²)以下の材料であることを特徴とする請求項第1項または第2項に記載のプラズマCVD装置。

【請求項4】 前記熱膨張係数/耐力が1.0(10⁻⁶/K)/(kg/mm²)以下の電極材料は鉄合金またはニッケル合金であることを特徴とする請求項第3項に記載のプラズマCVD装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はプラズマCVD装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より平行平板型のプラズマCVD(Chemical Vapor Deposition)装置としては、図4に示す装置が知られている。図4示の平行平板型のプラズマCVD装置について説明する。図中、aはガスボンベ等の反応性ガス源に接続された反応性ガスのガス導入系bと、真空ポンプ等に接続された真空排気系cを有する真空槽を示す。

【0003】 該真空槽a内には2個の平板状の電極d、eが対向して設けられ、その一方の電極(陰極、以下カソードという)dに外部の高周波電源fを接続し、他方の電極(陽極、以下アノードという)eの上に成膜が形成される基板gを取り付ける。

【0004】 また、カソードdは、その前面にシャワープレートhを備えた中空の電極で構成され、その中空部に前記ガス導入系bを接続して該シャワープレートhに設けた多数のガス噴出口iから均一に反応性ガスを噴出させる。また、アノードdは成膜中はアース電位に維持される。

【0005】 図中、jは基板gを加熱するために電極eの背後に設けたヒーター、kはアースシールド、mはチムニー、nは電極dに供給する高周波電力をパルス変調させる変調機、oは粉の発生を測定するためのサブストレートを示す。

【0006】 そして、前記プラズマCVD装置を用いて基板g上にa-Si、SiNx、SiO₂等の成膜を行うには、カソードdに高周波電源fから高周波電力を印加してプラズマ放電を発生させながら、シャワープレートhのガス噴出口iより反応性ガスを噴出させ、真空槽a内に導入した反応性ガスをCVD法によりa-Si、SiNx、SiO₂等の薄膜を成膜する。

【0007】 成膜する際の反応性ガスは基板上に成膜される物質によって異なるが、代表的な成膜物質と反応性ガスを示すと下記表1の通りである。

【0008】

【表1】

成膜物質	反 応 性 ガ ス
a-Si	SiH ₄ , H ₂ , Ar
SiNx	SiH ₄ , NH ₃ , N ₂ , H ₂
SiO ₂	SiH ₄ , N ₂ O, Ar, TEOS, O ₂
SiC	SiH ₄ , CH ₄

備考 TEOS: テトラメチルオルソシリケート

【0009】 図4示の装置では成膜を行う基板gをアノードe側に取り付けるようにしているため、カソードd側から反応性ガスを導入するようにしているが、成膜を行う基板gをカソードd側に取り付ける場合には反応性ガスはアノードe側から導入する。

【0010】 一方、最近メンテナンスの簡易化を目的として、反応性ガスの代わりにCF₄、NF₃等のエッチングガスを真空槽a内に導入してプラズマを発生させ、基板以外の防着板、カソード等に付着した不要な膜を除去するプラズマクリーニングがプラズマCVD装置に導入され始めた。

【0011】 また、液晶ディスプレイに使用させる薄膜トランジスタ(TFT)用のプラズマCVD装置に代表される電子部品の分野では成膜装置の大型化が進み、有効成膜面積において400mm×500mm以上のものも標準的になってきた。

【0012】 従来の図4示のプラズマCVD装置におけるカソードd表面となるシャワープレートhの電極材料はアルミニウムまたはステンレスが用いられていた。アルミニウムは加工性に優れ、かつ軽量であるため広範囲に亘って使用されている。また、ステンレス材料は温度が高い場合に使用されている場合が多い。

【0013】 以下に、従来のプラズマCVD装置と、最近一般電子部品の製造分野で使用されているプラズマCVD装置の特徴を表2に示す。

【0014】

【表2】

	従来装置	最近の装置
基板の大きさ	150mm×150mm	400mm×500mm以上
成膜時基板温度	<250℃	<400℃
プラズマクリーニング	なし	あり

【0015】即ち、電極材料に要求される特性としては高温でありながら、大面積の基板上に均一に成膜することが出来、 CF_4 、 NF_3 等のフッ素系ガスを用いたプラズマクリーニングに耐えることが必要となる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】従来から使用されているアルミニウム、またはステンレスでシャワープレートを作製した場合の問題について調べたところ、次のようになる。

【0017】まず、350℃程度で大面積の基板上にa-Si、SiNx、SiO₂等の薄膜を均一に成膜を行うためには、高温時においてもシャワープレート（電極表面板）が±0.5mm以下の平面度を保っている必要がある。そのためには熱膨張係数が小さく、耐力が大きい材料を用いることが望ましい。

【0018】アルミニウムは300℃以上で軟化するためには使用は好ましくない。一方、ステンレスは熱膨張係数が小さく、耐力が大きいので、大面積の基板上への均一な成膜には使用可能である。

【0019】次に、プラズマクリーニングの影響についてみると、成膜物質としては先にも述べたように、a-Si、SiNx、SiO₂が主である。従って、プラズマクリーニングには NF_3 、 CF_4 、 CHF_3 等のフッ素系のエッチングガスが用いられる。

【0020】ステンレスでカソードを作製し、 NF_3 で300℃でプラズマクリーニングを行うと、ステンレスがFラジカルで腐食されることが分かる。

【0021】従って、従来の材料（アルミニウムまたはステンレス）でカソード、特にシャワープレートを作製したのでは、高温（<400℃）で大面積の基板上にa-Si、SiNx、SiO₂等の薄膜を均一に成膜し、かつプラズマクリーニング可能な装置は出来ないことが分かる。

【0022】本発明は前記問題点を解消し、プラズマクリーニング可能な、高温、大面積の基板に対応するプラズマCVD装置を提供することを目的とする。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明はカソード表面のシャワープレートの材料として熱変形を防止するために、熱膨張係数/耐力が $1.0(10^{-6}/\text{K})/(\text{kg}/\text{mm}^2)$ より小さい材料を用い、その表面にアルミニウム、またはアルミナを被覆してプラズマクリーニングに対する耐腐食性を向上させたプラズマCVD装置である。

【0024】熱膨張係数/耐力が $1.0(10^{-6}/\text{K})/(\text{kg}/\text{mm}^2)$ より小さい材料としては熱膨張係数が $20 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下、耐力が $10\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上の材料であり、具体的にはハステロイ、インコルネ等のニッケル合金が挙げられる。SUS304、SUS316、SUS430等のステンレスもニッケル合金に比べると寿命は短くなるが、使用は可能である。ただし、アルミニウム合金は全て使用は不可である。

【0025】ニッケル合金はSiNx膜の成膜には使用は可能であるが、a-Si膜の成膜に用いるとシャワープレートの表面にニッケルシリサイドを形成し、プラズマクリーニングを行った後にも、ニッケルシリサイドがシャワープレートの表面に残留して、次の成膜を行った際、a-Si膜の密着性が低下してパーティクル発生の原因となる。

【0026】従って、ニッケル合金自体は NF_3 プラズマに対して耐腐食性を有するが、パーティクル対策としてはシャワープレート表面にアルミニウムまたはアルミナ形成が必要である。

【0027】本発明はかかる検討結果に基づいてなされたものであり、プラズマCVD装置は、排気系を有する真空槽内に少なくとも2個以上の対向した電極を有し、その1方の電極に高周波電力を印加して、真空槽内に導入した SiH_4 、 NH_3 、 N_2O 等の反応性ガスをプラズマ分解して、基板上にa-Si、SiNx、SiO₂等の成膜を行うプラズマCVD装置において、高周波電力を印加する電極はその表面にアルミニウム膜またはアルミナ膜を形成したことを特徴とする。

【0028】また、前記高周波電力を印加する電極を反応性ガスを真空槽内に噴出する噴出口を備えたシャワープレートとしてもよい。

【0029】また、前記高周波電力を印加するアルミニウム膜またはアルミナ膜が表面に形成された電極を熱膨張係数/耐力が $1.0(10^{-6}/\text{K})/(\text{kg}/\text{mm}^2)$ 以下の材料で構成してもよい。

【0030】また、前記熱膨張係数/耐力が $1.0(10^{-6}/\text{K})/(\text{kg}/\text{mm}^2)$ 以下の電極材料を鉄合金またはニッケル合金としてもよい。

【0031】

【作用】本発明のプラズマCVD装置は、高周波電力を印加する電極の表面にアルミニウム膜またはアルミナ膜を形成したので、プラズマクリーニング耐久性を向上させて、プラズマクリーニングの繰り返しが可能となる。

【0032】また、電極に熱膨張係数/耐力が $1.0(10^{-6}/\text{K})/(\text{kg}/\text{mm}^2)$ 以下の材料を用いることにより高温時の変形に対して強く、大面積の基板上に均一成膜が可能となる。

【0033】

【実施例】本発明において、高周波電力を印加する電極材料を熱膨張係数/耐力を $1.0(10^{-6}/\text{K})/(\text{kg}/\text{mm}^2)$

g/mm²)以下の材料としたのは、熱膨張係数/耐力が1.0(10⁻⁶/K)/(kg/mm²)を超えた場合は、放電の際の温度上昇によりシャワープレートが熱変形をおこし、プラズマの不均一性をひきおこし、均一な成膜が不可能となるからである。尚、電極材料の熱膨張係数/耐力の下限値は加工性と入手の可能性を考慮すれば0.15(10⁻⁶/K)/(kg/mm²)程度とする。

【0034】図1は本発明のプラズマCVD装置の1実施例を示す。

【0035】図示例は平行平板型プラズマCVD装置であり、図中、1はガスボンベ等の反応性ガス源2に接続されたガス導入系3と、真空ポンプ等に接続された真空排気系4を有する真空槽を示す。

【0036】該真空槽1内には2個の平板状の電極5、6が対向して設けられ、その一方の電極(陰極:以下カソードという)5に外部の高周波電源7を接続し、他方の電極(陽極:以下アノードという)6の上に成膜される基板8を取り付けた。

【0037】また、カソード5はその前面にシャワープレート9を備えた中空の電極に構成し、その中空部に前*

*記ガス導入系3を接続して、シャワープレート9に設けた多数のガス噴出口10から均一に反応性ガスを真空槽1内に噴出させるようにした。

【0038】また、アノード6は基板8を加熱するヒーターを兼ね、アース電位に保たれるようにした。

【0039】前記装置構成は従来のプラズマCVD装置と特に変わりはないが、本発明の特徴に従って、シャワープレート9の表面にアルミニウム(A1)膜、またはアルミナ(A1₂O₃)膜11を形成した。

10 【0040】尚、図中12は絶縁板、13はマッチング回路、14は高周波のシールドを示す。

【0041】以下に本発明の具体的実施例について説明する。

【0042】実施例1

本実施例はシャワープレートに用いる材料の特性を調べるものである。

【0043】シャワープレートに用いる材料の特性を表3に示す。

【0044】

20 【表3】

	熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ /K	熱伝導率 W/mK	耐力 kg/mm ²	熱膨張係数/耐力
アルミニウム	23	168	13	1.8
SUS304	16.4	14	38	0.43
SUS430	10.4	22	21	0.50
ニッケル	13.3	78	15	0.89
ハステロイC-22	12.4	10.1	38	0.33
インコネル625	13.7	9.8	49.2	0.28

備考 熱膨張係数/耐力: (×10⁻⁶/K)/(kg/mm²)

【0045】シャワープレート9を表3に示すような各種材料で構成し、各シャワープレート9の表面に夫々溶射法により厚さ200μmのアルミナ(A1₂O₃)膜11を形成した。

【0046】以下に基板上への成膜条件並びにプラズマクリーニング条件を示す。

I. 基板上への成膜条件は

1. 反応性ガスとその流量: SiH₄、1000sccm
2. RFパワー: 0.17W/cm²
3. 成膜時の圧力: 93Pa(0.7Torr)
4. 放電時間: 1分12秒
5. 膜厚: 0.3μm(3000Å)
6. 基板温度: 300℃

とし、

II. 真空槽内のプラズマクリーニング条件は

1. クリーニングガスとその流量: NF₃、500sccm
2. RFパワー: 1W/cm²
3. クリーニング時の圧力: 53Pa(0.4Torr)

4. 放電時間: 2時間

5. 基板温度: 300℃

とした。

【0047】先ず、真空槽1内を前記クリーニング条件により2時間プラズマ放電を行ってクリーニングし、その後、30分間放置した。

【0048】次に、大きさ360mm×465mm×1.1mmのガラス(コーニング社製、7059)から成る基板8上に前記成膜条件でa-Si:H膜の成膜を5パッチ(1パッチ当りの基板枚数1枚、~3000Å)行い、続いて前記プラズマクリーニング条件で真空槽1内のプラズマクリーニングを行った。

【0049】そして、基板上へのa-Si:H膜の成膜と、プラズマクリーニングとを交互に10回繰り返し行った。尚、プラズマクリーニング後は30分間放置するようにした。

【0050】成膜とプラズマクリーニングを工程順に表わすと次のようになる。

工程1 基板上へのa-Si:H膜成膜 5バッチ
 工程2 プラズマクリーニング
 工程3 基板上へのa-Si:H膜成膜 5バッチ
 工程4 プラズマクリーニング
 工程5 基板上へのa-Si:H膜成膜 5バッチ
 工程6 プラズマクリーニング
 工程7 基板上へのa-Si:H膜成膜 5バッチ
 工程8 プラズマクリーニング
 工程9 基板上へのa-Si:H膜成膜 5バッチ
 工程10 プラズマクリーニング
 工程11 基板上へのa-Si:H膜成膜 5バッチ
 工程12 プラズマクリーニング
 工程13 基板上へのa-Si:H膜成膜 5バッチ
 工程14 プラズマクリーニング
 工程15 基板上へのa-Si:H膜成膜 5バッチ
 工程16 プラズマクリーニング
 工程17 基板上へのa-Si:H膜成膜 5バッチ
 工程18 プラズマクリーニング
 工程19 基板上へのa-Si:H膜成膜 5バッチ
 工程20 プラズマクリーニング。

【0051】そして、工程1並びに工程11の成膜後、各シャワープレート材料毎に基板上のa-Si:H膜の膜厚分布を調べ、その結果を図2（工程1の膜厚分布と熱膨張係数／耐力との関係は○で表わし、工程11の膜厚分布と熱膨張係数／耐力との関係は●印で表わした）に示した。

【0052】図2から明らかなように、基板上の膜厚分布を±10%以下に維持するためには、高周波電力を印加する電極となるシャワープレートは熱膨張係数／耐力が $1.0 (10^{-6}/K) / (kg/mm^2)$ 以下の材料で構成しなければならないことが分かる。

【0053】実施例2

本実施例は、成膜後の基板上の成膜分布の変化を調べるものである。

【0054】シャワープレート材料をアルミニウム、ハステロイC-22とし、夫々の表面に溶射法により膜厚200μmのアルミナ膜を形成したものをシャワープレートとした以外は、前記実施例1と同様に成膜とプラズマクリーニングとを交互に10回繰り返した。

【0055】そして、各成膜工程後に基板上の膜厚分布を調べ、その結果を図3（アルミニウムを用いた場合の膜厚分布と工程との関係は○で表わし、ハステロイを用いた場合の膜厚分布と工程との関係は●印で表わした）に示した。

【0056】図3から明らかなように、シャワープレート材料にアルミニウムを用いた場合は、初期の段階で膜厚分布に変化が生じ、その後膜厚分布が20%に達した後は膜厚分布が飽和状態を示した。

【0057】シャワープレート材料にハステロイC-22を用いた場合は、成膜とプラズマクリーニングを繰り返

返し行っても膜厚分布に変化はみられなかった。

【0058】従って、高周波電力を印加する電極となるシャワープレート材料に熱膨張係数／耐力が0.33のハステロイC-22を用いることによって、大面積の基板上にa-Si:H膜を均一な膜厚で安定した状態に成膜出来ることが分かる。

【0059】実施例3

本実施例はプラズマクリーニングのガスとしてNF₃を用いた場合におけるシャワープレート表面に形成したアルミナ膜の剥離状態を調べ、耐腐食性の評価とするものである。

【0060】シャワープレート材料をアルミニウム、ステンレスSUS304、ニッケル、ハステロイC-22とし、夫々の表面に溶射法により膜厚200μmのアルミナ膜を形成したものをシャワープレートとした。

【0061】そして、図1示装置を用いて各シャワープレート毎に基板温度が300℃となるように維持し、クリーニングガスとその流量をNF₃、500sccmとし、RFパワーを1W/cm²とし、クリーニング時の圧力を53Pa(0.4Torr)としたプラズマクリーニング条件でプラズマ放電を2時間行った後、真空槽1内を大気開放し、目視によりシャワープレート表面に形成したアルミナ膜の剥離状態を調べた。

【0062】また、このプラズマクリーニングを繰り返してシャワープレート表面に形成したアルミナ膜の剥離が発生した時までの合計の放電時間を調べ、その結果を表4に示す。

【0063】

【表4】

	剥離発生までの放電時間
アルミニウム	2時間
SUS304	8時間
ニッケル	50時間以上
ハステロイC-22	50時間以上

【0064】表4から明らかなように、材料自体がNF₃プラズマに対して腐食されるアルミニウム、ステンレスSUS304ではシャワープレート材料（母材）の腐食によりその表面に形成したアルミナ膜の剥離が発生しやすくなることが分かる。

【0065】実施例4

本実施例は、シャワープレート表面にアルミナ膜を溶射した場合と、アルミナ膜を溶射しない場合におけるプラズマクリーニング後のシャワープレート表面状態を調べるものである。

【0066】シャワープレート材料をアルミニウム、ステンレスSUS304、ニッケル、ハステロイC-22とし、夫々の表面に溶射法により膜厚200μmのアルミナ膜を形成したものをシャワープレートとして用意し、これとは別に、アルミニウム、ステンレスSUS304、

ニッケル、ハステロイC-22のみで構成（表面にはアルミナの形成なし）したシャワープレートを用意した。

【0067】そして、図1示装置を用い、各シャワープレート毎に基板温度が300℃となるように維持し、クリーニングガスとその流量を NF_3 、500sccmとし、RFパワーを $1\text{W}/\text{cm}^2$ とし、クリーニング時の圧力を53Pa(0.4Torr)としたプラズマクリーニング条件でプラズマ放電を2時間行った後、真空槽内を大気開放し、目視により各シャワープレートの表面状態を調べ、その結果を表5に示す。

【0068】

【表5】

	アルミナ溶射なし	アルミナ溶射あり
アルミニウム	変色	変化なし
SUS304	黒化	変化なし
ニッケル	粉状不純物	変化なし
ハステロイC-22	粉状不純物	変化なし

【0069】表5から明らかなように、シャワープレート表面にアルミナ膜が形成されていない場合は、変色または粉状不純物が付着していたが、シャワープレート表面にアルミナを形成することにより繰り返しプラズマクリーニングを行ってもクリーニング耐久性を有していることが分かる。

【0070】尚、ニッケルおよびハステロイの表面に見られた粉状不純物を分析した結果、主としてニッケル、酸素、シリコン、フッ素が検出された。これは成膜物質であるシリコンと、シャワープレート材料であるニッケルがプラズマクリーニング中にプラズマ中の高エネルギーイオンにより反応を起していることが分かる。

【0071】従って、シャワープレート表面にアルミナ膜を形成することにより、この表面反応が抑制されることが分かる。

【0072】前記実施例1、2、3、4、5の結果から明らかなように、シャワープレート材料にステンレスSUS304を用いると、長時間使用することにより、その表面に形成したアルミナ膜に剥離が発生するが、プラズマクリーニング時の投入電力を低くする、クリーニングガスを $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ に代える等クリーニング時の条件を限定することにより、その表面にアルミナ膜を形成すればステンレスSUS304をシャワープレート材料として用いることが可能であることが分かる。

【0073】実施例5

前記実施例1では表面にアルミナ膜を形成したシャワープレートを用いたが、本実施例は、表面にアルミニウム膜を形成したシャワープレートを用いた場合の膜厚分布変化を調べるものである。

【0074】ハステロイC-22の表面に溶射法により膜厚 $150\mu\text{m}$ のアルミニウム(A1)膜を形成したシャワープレートを用い、また、成膜時、並びにプラズマクリ

ーニング時の基板温度を250℃とした以外は、前記実施例1と同様に成膜とプラズマクリーニングとを交互に10回繰り返して行った。

【0075】そして、工程1、工程5、工程11並びに工程19の成膜後の膜厚分布を調べたところ、工程1の膜厚分布は $\pm 3.5\%$ 、工程5の膜厚分布は $\pm 3.8\%$ 、工程11の膜厚分布は $\pm 4\%$ 、工程19の膜厚分布は $\pm 3.9\%$ であった。

【0076】また、工程2、工程6、工程12並びに工程20のプラズマクリーニング後のシャワープレート表面を目視により観察したところ、いずれも変化は見られなかった。

【0077】ただ、成膜時、並びにクリーニング時の基板温度を350℃以上にすると、2時間のプラズマ放電のプラズマクリーニング後、シャワープレート表面に白濁化が見られ、シャワープレート表面に形成したアルミニウム膜が腐食していることが分かった。

【0078】従って、シャワープレート表面にアルミニウム膜を形成することにより、基板温度を250℃以下とすれば、成膜とクリーニングを繰り返して行っても、大面積の基板上に成膜された膜厚分布はa-Si TFTの使用において十分に実用可能な範囲($\pm 10\%$)内であり、また、 NF_3 ガスクリーニングに対して十分に耐久性を有することが分かる。

【0079】実施例6

本実施例はクリーニングガスに CF_4 を用いた場合におけるシャワープレート表面に形成したアルミナ膜の剥離状態を調べ、耐腐食性の評価とするものである。

【0080】シャワープレート材料をステンレスSUS304、ハステロイC-22とし、夫々の表面に溶射法により膜厚 $200\mu\text{m}$ のアルミナ膜を形成したものをシャワープレートとした。

【0081】そして、図1示の装置を用い、各シャワープレート毎に基板温度350℃ととなるように維持し、クリーニングガスとその流量を CF_4 、500sccm、酸素、50sccmとし、RFパワーを $1\text{W}/\text{cm}^2$ とし、クリーニング時の圧力を53Pa(0.4Torr)とし、プラズマ放電を2時間としたプラズマクリーニングを繰り返して行ってシャワープレート表面に形成したアルミナの剥離が発生した時までの合計の放電時間を調べたところ、シャワープレート材料にステンレスSUS304を用いた場合は100時間以上であり、シャワープレート材料にハステロイC-22を用いた場合は100時間以上であり、剥離は認められなかった。

【0082】従って、シャワープレート材料の表面にアルミナ膜を形成することにより繰り返しプラズマクリーニングを行っても十分に耐久性を有することが分かる。

【0083】実施例7

本実施例はクリーニングガスに CF_4 を用いた場合におけるシャワープレート表面に形成したアルミニウム膜の

剥離状態を調べ、耐腐食性の評価とするものである。

【0084】シャワープレート材料をステンレスSUS304、ハステロイC-22とし、夫々の表面に溶射法により膜厚 $200\mu\text{m}$ のアルミニウム膜を形成したものをシャワープレートとした。

【0085】そして、図1示の装置を用い、各シャワープレート毎に基板温度 250°C ととなるように維持し、クリーニングガスとその流量を CF_4 、 500sccm 、酸素、 50sccm とし、RFパワーを $1\text{W}/\text{cm}^2$ とし、クリーニング時の圧力を 53Pa (0.4Torr)とし、プラズマ放電を2時間としたプラズマクリーニングを繰り返してシャワープレート表面に形成したアルミニウムの剥離が発生した時までの合計の放電時間を調べたところ、シャワープレート材料にステンレスSUS304を用いた場合は100時間以上であり、シャワープレート材料にハステロイC-22を用いた場合は100時間以上であり、剥離は認められなかった。

【0086】従って、シャワープレート材料の表面にアルミニウム膜を形成することにより繰り返しプラズマクリーニングを行っても十分に耐久性を有することが分かる。

【0087】実施例8

ハステロイC-22の表面に溶射法により膜厚 $200\mu\text{m}$ のアルミナ膜を形成したものをシャワープレートとし、反応性ガスとして SiH_4 、 NH_3 、 N_2 を用い、基板上への成膜物質を SiNx とした以外は、前記実施例1と同様に基板上に SiNx 膜の成膜と、プラズマクリーニングとを交互に10回繰り返して行った。

【0088】そして、工程1並びに工程11の成膜後の膜厚分布を調べたところ、工程1の膜厚分布は $\pm 4.7\%$ であり、工程11の膜厚分布は $\pm 5.2\%$ であった。

【0089】また、工程2並びに工程12のクリーニング後のシャワープレートの表面を観察したところ、工程2は白色であり、また、工程12は白色であった。

【0090】従って、シャワープレート材料の表面にアルミナ膜を形成することにより、成膜とクリーニングを繰り返して行っても、基板上に SiNx 膜を均一な膜厚で成膜出来ることが分かる。

【0091】実施例9

ハステロイC-22の表面に溶射法により膜厚 $200\mu\text{m}$ のアルミニウム膜を形成したものをシャワープレートとし、反応性ガスとして SiH_4 、 N_2O 、 Ar を用い、基板上への成膜物質を SiO_2 とした以外は、前記実施例1と同様に基板上に SiO_2 膜の成膜と、プラズマクリーニングとを交互に10回繰り返して行った。

【0092】そして、工程1並びに工程11の成膜後の

膜厚分布を調べたところ、工程1の膜厚分布は $\pm 6.3\%$ であり、工程11の膜厚分布は $\pm 6.5\%$ であった。

【0093】また、工程2並びに工程12のクリーニング後のシャワープレートの表面を観察したところ、工程2は金属色であり、また、工程12は金属色であった。

【0094】従って、シャワープレート材料の表面にアルミニウム膜を形成することにより、成膜とクリーニングを繰り返して行っても、基板上に SiO_2 膜を均一な膜厚で成膜出来ることが分かる。

【0095】

【発明の効果】本発明によるときは、高周波電力を印加する電極の表面にアルミニウム膜またはアルミナ膜を形成したので、プラズマクリーニング耐久性を向上させることが出来るから、 a-Si 、 SiNx 、 SiO_2 の成膜と、プラズマクリーニングを繰り返して行うことが出来て、十分に耐久性を備えたプラズマCVD装置を提供する効果がある。

【0096】また、前記高周波電力を印加する電極を反応性ガスを真空槽内に噴出する噴出口を備えるシャワープレートとすることにより、大面積に均一に反応ガスを供給する効果がある。

【0097】また、前記高周波電力を印加するアルミニウム膜またはアルミナ膜を形成された電極を熱膨張係数/耐力が $1.0(10^{-6}/\text{K})/(kg/\text{mm}^2)$ 以下の材料を用いるときは、高温時の変形が小さくて、大面積の基板上に均一な膜厚の成膜が出来る効果がある。

【0098】また、前記熱膨張係数/耐力が $1.0(10^{-6}/\text{K})/(kg/\text{mm}^2)$ 以下の電極材料を鉄合金、ニッケル合金とすることにより実用上入手可能な安価な材料を用いて大面積に均一に成膜出来る効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のプラズマCVD装置の1例の説明線図、

【図2】 シャワープレート材料の熱膨張係数/耐力と膜厚分布との関係を示す特性線図、

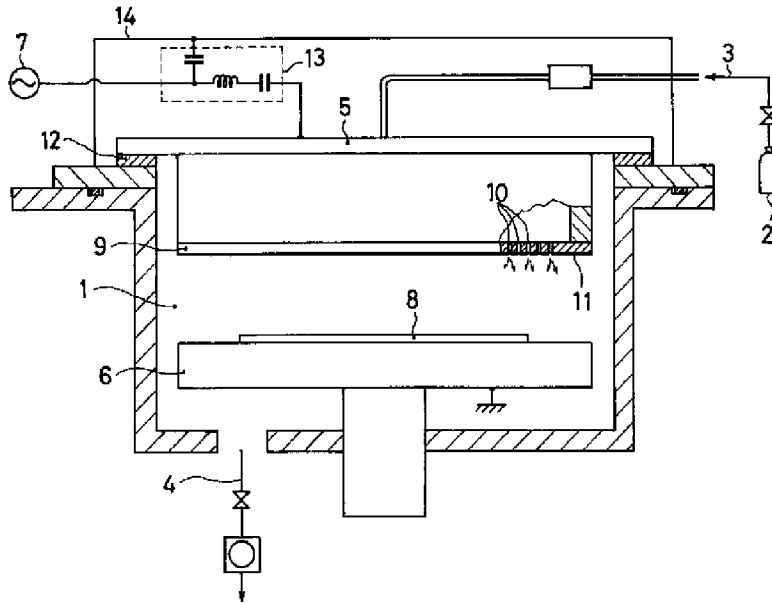
【図3】 膜厚分布と膜厚分布の経時変化との関係を示す特性線図、

【図4】 従来のプラズマCVD装置の説明線図。

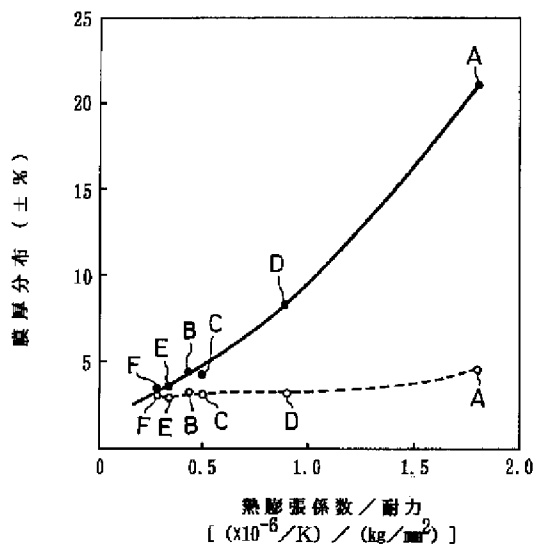
【符号の説明】

- | | | |
|-------------|-----------|---------------------|
| 1 真空槽、 | 2 反応性ガス源、 | 3 |
| ガス導入系、 | 4 真空排気系、 | 5 カソード、 |
| 6 アノード、 | 7 高周波電源、 | 8 基板、 |
| 9 シャワープレート、 | 10 ガス噴出口、 | 11 アルミニウム膜またはアルミナ膜。 |

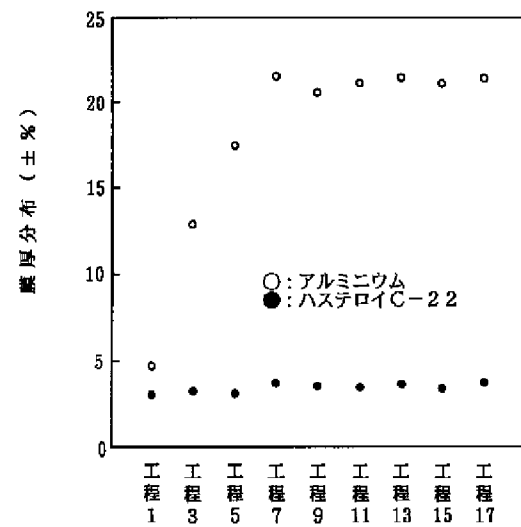
【図1】



【図2】

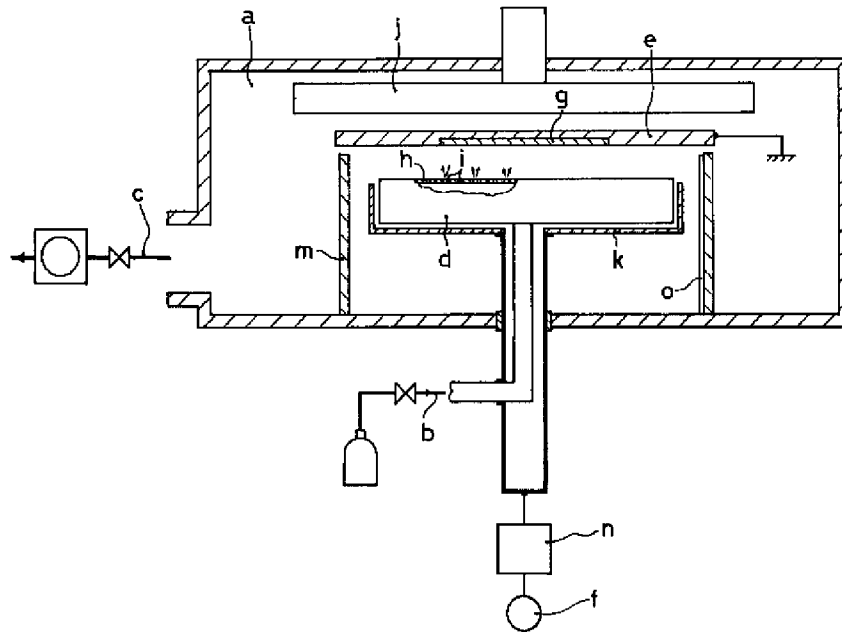


【図3】



備考 ●: 5回クリーニング後の成膜分布値 (工程11)
○: 初期の成膜分布値 (工程1)
A: アルミニウム
B: ステンレスSUS304
C: ステンレスSUS430
D: ニッケル
E: ハステロイC-22
F: インコネル625

【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H 0 1 L 21/31

識別記号

庁内整理番号

C

F I

技術表示箇所

(72)発明者 戸川 淳

千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技
術株式会社千葉超材料研究所内

(72)発明者 米▲崎▼ 武

千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技
術株式会社千葉超材料研究所内

(72)発明者 谷 典明

千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技
術株式会社千葉超材料研究所内

(72)発明者 中村 久三

千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技
術株式会社千葉超材料研究所内

Partial English Translation of
LAID OPEN unexamined
JAPANESE PATENT APPLICATION
Publication No. 08-144060

(54) [Abstract]

[Object] The object of the present invention is to provide a plasma CVD system with sufficient durability in which films of a-Si, SiN_x and SiO₂ can be formed and plasma cleaning can be repeatedly carried out.

[Structure] The plasma CVD system including at least two electrodes in mutually opposing relation in a vacuum chamber having an exhaust system, in which films of a-Si, SiN_x and SiO₂ and so on are formed by applying a high frequency electric power to one of the above electrodes and subjecting reactive gases of SiH₄, NH₃, N₂O and the like introduced in the vacuum chamber to plasma decomposition, the electrode to which a high frequency electric power is to be applied is formed of a material having a coefficient of thermal expansion/durability of $1.0(10^{-6}/K)/(kg/mm^2)$ or less, and an aluminum film or an alumina film is formed on the surface of the electrode.

[0065] to [0069]

[0065] Embodiment 4

In the present embodiment, the states of the surfaces of the shower plates after plasma cleaning in a case where an alumina film is thermal-sprayed onto each of the surfaces of the shower plates and in a case where an alumina film is not thermal-sprayed thereonto are examined.

[0066] Aluminum, stainless SUS 304, nickel, and hastelloy C-22 are used as the materials of the shower plates. A 200 μ m alumina film is formed on the respective surfaces of aluminum, stainless SUS 304, nickel, and hastelloy C-22 by thermal-spraying to prepare shower plates. In addition, shower plates formed exclusively of aluminum, stainless SUS 304, nickel, and hastelloy C-22, respectively, (on which alumina films are not formed) are prepared.

[0067] Further, plasma discharge is performed for 2 hours using the CVD system shown in Figure 1 under the conditions that the temperature of the substrate of each shower plate is maintained at 300 °C, NF₃ is used for a

cleaning gas, the flow rate of the cleaning gas is 500 sccm, the RF power is 1 W/cm^2 , the pressure at which cleaning is to be performed is 53 Pa (0.4 Torr) and then, the inside of the vacuum chamber is exposed to air and the state of the surface of each shower plate is examined by visual observation. The results obtained are shown in Figure 5.

[0068]

[Table 5]

	A case where alumina is not thermal-sprayed	A case where alumina is thermal-sprayed
Aluminum	Discolored	No change
SUS304	Turn black	No change
Nickel	Impurities in the form of powder	No change
Hastelloy C-22	Impurities in the form of powder	No change

[0069] As is clear from the above table, while discolored impurities or impurities in the form of powder adhere to the surfaces of the shower plates in a case where an alumina film is not formed thereon, the durability to cleaning is maintained even if plasma cleaning is repeatedly performed in a case where an alumina film is formed on the surfaces of the shower plates.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-144060

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.Cl. C23C 16/50

C23C 16/24

C23C 16/34

C23C 16/40

H01L 21/205

H01L 21/31

(21)Application number : 06-291393 (71)Applicant : ULVAC JAPAN LTD

(22)Date of filing : 25.11.1994 (72)Inventor : ISHIKAWA MICHIO

ITO KAZUYUKI

HASHIMOTO YUKINORI

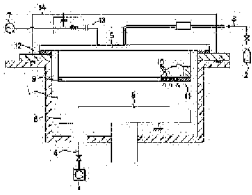
TOGAWA ATSUSHI

YONEZAKI TAKESHI

TANI NORIAKI

NAKAMURA KYUZO

(54) PLASMA CVD DEVICE



(57)Abstract:

PURPOSE: To clean the surface of a cathode with plasma and to improve the durability of the device by forming a shower plate on the surface of the cathode in the plasma CVD device with an Ni alloy and providing a film of Al or Al₂O₃ on the surface.

CONSTITUTION: A cathode 5 is opposed to a glass substrate 8 in a vacuum chamber 1, the chamber is evacuated, reactive gases such as SiH₄, NH₃ and N₂O are supplied from a gas inlet line 3 and injected from many gas injection ports 10 provided in a shower plate 9 on the cathode surface, a voltage is impressed from a high-frequency power source 7 to generate a plasma discharge between the cathode and an anode 6, and a thin film of a-Si, SiN_x, SiO₂, etc., is formed on the substrate 8. In this case, the shower plate 9 is formed with an Ni alloy, and a film 11 of Al or Al₂O₃ is formed on the surface. The cathode surface is cleaned with the plasma of fluoric gas, and the film of a-Si, etc., is formed over a long period.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.2001

[Date of sending the examiner's
decision of rejection] 07.10.2003

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Have at least two or more electrodes which countered in the vacuum tub which has an exhaust air system, and high-frequency power is impressed to the electrode of the method of one. In the plasma-CVD equipment which carries out plasma decomposition of the reactant gas, such as SiH_4 , NH_3 , N_2O , etc. which were introduced in the vacuum tub, and performs membrane formation of a-Si, SiN_x , and SiO_2 grade on a substrate The electrode which impresses high-frequency power is plasma-CVD equipment characterized by forming the aluminum film or the alumina film in the front face.

[Claim 2] The electrode which impresses said high-frequency power is plasma-CVD equipment given in the 1st term of a claim characterized by being the

shower plate equipped with the exhaust nozzle which spouts reactant gas in a vacuum tub.

[Claim 3] The electrode with which the aluminum film or alumina film which impresses said high-frequency power was formed in the front face is plasma-CVD equipment given in the 1st term of a claim or the 2nd term characterized by a coefficient of thermal expansion/proof stress being the ingredients of $1.0 (10^{-6}/K)/(kg/mm^2)$ following.

[Claim 4] For the electrode material of $1.0 (10^{-6}/K)/(kg/mm^2)$ following, said coefficient of thermal expansion/proof stress are plasma-CVD equipment given in the 3rd term of a claim to which it is characterized by being an iron alloy or a nickel alloy.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to plasma-CVD equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] As plasma-CVD (Chemical Vapor Deposition)

equipment of a parallel monotonous mold, the equipment shown in drawing 4 is known conventionally. The plasma-CVD equipment of the parallel monotonous mold of **4** is explained. a indicates among drawing the vacuum tub which has the evacuation system c connected to the vacuum pump etc. to be gas feed system b of the reactant gas connected to sources of reactant gas, such as a chemical cylinder.

[0003] In this vacuum tub a, two plate-like electrodes d and e are countered and formed, external RF generator f is connected to the electrode (it is called cathode and a following cathode) d of one of these, and the substrate g with which membrane formation is formed on the electrode (it is called an anode plate and a following anode) e of another side is attached.

[0004] Moreover, Cathode d consists of electrodes of the hollow which equipped the front face with the shower plate h, and makes reactant gas blow off from gas port [of a large number which connected said gas feed system b to the centrum, and were prepared in this shower plate h] i to homogeneity. Moreover, Anode d is maintained by ground potential during membrane formation.

[0005] Among drawing, in order that j may heat Substrate g, the modulation machine and o to which pulse modulation of the heater formed behind Electrode e and the high-frequency power with which ground shielding and m are supplied to a vapour chimney, and k supplies n to Electrode d is carried out show the substrate for measuring generating of powder.

[0006] And impressing high-frequency power to Cathode d from RF generator f, and generating plasma discharge, in order to perform membrane formation of a-Si, SiNx, and SiO₂ grade on Substrate g using said plasma-CVD equipment, reactant gas is made to blow off from gas port i of the shower plate h, and the thin film of a-Si, SiNx, and SiO₂ grade is formed for the reactant gas introduced in the vacuum tub a with a CVD method.

[0007] Although the reactant gas at the time of forming membranes changes with matter formed on a substrate, when the typical membrane formation matter and reactant gas are shown, it is as in the following table 1.

[0008]

[Table 1]

成膜物質	反 応 性 ガ ス
a-Si	SiH ₄ , H ₂ , Ar
SiN _x	SiH ₄ , NH ₃ , N ₂ , H ₂
SiO ₂	SiH ₄ , N ₂ O, Ar, TEOS, O ₂
SiC	SiH ₄ , CH ₄

備考 TEOS：テトラメチルオルソシリケート

[0009] Since he is trying to attach in Anode e side the substrate g which forms membranes, he is trying to introduce reactant gas from Cathode d side with the equipment of **4**, but in attaching in Cathode d side the substrate g which forms membranes, it introduces reactant gas from Anode e side.

[0010] On the other hand, the etching gas of CF₄ and NF₃ grade was introduced in the vacuum tub a instead of reactant gas for the purpose of simplification of a maintenance recently, the plasma is generated and the plasma cleaning which removes the unnecessary film adhering to adhesion-proof boards other than a substrate, a cathode, etc. began to be introduced into plasma-CVD equipment.

[0011] Moreover, in the field of the electronic parts represented by the plasma-CVD equipment for thin film transistors (TFT) made to use it for a liquid crystal display, enlargement of membrane formation equipment progresses and the thing beyond 400mmx500mm is also becoming standard in effective membrane formation area.

[0012] As for the electrode material of the shower plate h used as the cathode d front face in the plasma-CVD equipment of the conventional **4**, aluminum or stainless steel was used. Aluminum is excellent in workability, and since it is lightweight, it is continued and used for the large area. Moreover, the stainless steel ingredient is used in many cases, when temperature is high.

[0013] Below, the description of conventional plasma-CVD equipment and the plasma-CVD equipment used in the manufacture field of general electronic parts recently is shown in Table 2.

[0014]

[Table 2]

	従来装置	最近の装置
基板の大きさ	150mm×150mm	400mm×500mm以上
成膜時基板温度	<250℃	<400℃
プラズマクリーニング	なし	あり

[0015] That is, though it is an elevated temperature as a property required of an electrode material, membranes can be formed to homogeneity on the substrate of a large area, and it is necessary to be equal to the plasma cleaning using the fluorine system gas of CF₄ and NF₃ grade.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is as follows when it investigates about the problem at the time of producing a shower plate by the aluminum currently used from the former, or stainless steel.

[0017] First, in order to carry out membrane formation for the thin film of a-Si, SiN_x, and SiO₂ grade to homogeneity on the substrate of a large area at about 350 degrees C, the shower plate (electrode surface plate) needs to be maintaining the flatness of ± 0.5 mm or less at the time of an elevated temperature. For that purpose, a coefficient of thermal expansion is small, and it is desirable to use an ingredient with large proof stress.

[0018] Since aluminum is softened above 300 degrees C, use is not desirable. On the other hand, the coefficient of thermal expansion of stainless steel is small, and since proof stress is large, to uniform membrane formation of a up to [the substrate of a large area], it is usable.

[0019] Next, if it sees about the effect of plasma cleaning, as stated also in advance as membrane formation matter, a-Si, SiN_x, and SiO₂ are main. Therefore, the etching gas of the fluorine system of NF₃, CF₄, and CHF₃ grade is used for plasma cleaning.

[0020] When a cathode is produced by stainless steel and NF₃ performs plasma cleaning at 300 degrees C, it turns out that stainless steel is corroded in F radical.

[0021] Therefore, in having produced the cathode, especially the shower plate with the conventional ingredient (aluminum or stainless steel), the thin film of a-Si, SiNx, and SiO₂ grade is formed to homogeneity on the substrate of a large area at an elevated temperature (<400 degree C), and it turns out that the equipment in which plasma cleaning is possible is not made.

[0022] This invention cancels said trouble and it aims at offering the plasma-CVD equipment corresponding to the substrate of an elevated temperature and a large area in which plasma cleaning is possible.

[0023]

[Means for Solving the Problem] This invention is plasma-CVD equipment which a coefficient of thermal expansion/proof stress used the ingredient smaller than $1.0(10^{-6}/K)/(kg/mm^2)$, covered aluminum or an alumina on the front face, and raised the corrosion resistance over plasma cleaning, in order to prevent heat deformation as an ingredient of the shower plate on the front face of a cathode.

[0024] As an ingredient with a coefficient of thermal expansion/proof stress smaller than $1.0(10^{-6}/K)/(kg/mm^2)$, coefficients of thermal expansion are below $20 \times 10^{-6}/K$, proof stress is the ingredient of two or more [10kg //mm], and nickel alloys, such as Hastelloy and in KORUNE, are specifically mentioned. The stainless steel of SUS304, SUS316, and SUS430 grade is also possible for use, although a life becomes short compared with a nickel alloy. However, all aluminium alloys are improper for use.

[0025] Although use is possible to membrane formation of the SiNx film, the adhesion of the a-Si film falls and a nickel alloy causes particle generating, when nickel silicide remains on the front face of a shower plate and performs the next membrane formation, also after forming nickel silicide in the front face of a shower plate and performing plasma cleaning, when used for membrane formation of the a-Si film.

[0026] Therefore, although the nickel alloy itself has corrosion resistance to NF₃ plasma, as a cure against particle, aluminum or an alumina needs to be formed for a shower plate front face.

[0027] This invention is made based on this examination result. Plasma-CVD equipment Have at least two or more electrodes which countered in the vacuum tub which has an exhaust air system, and high-frequency power is impressed to the electrode of the method of one. In the plasma-CVD equipment which carries out plasma decomposition of the reactant gas, such as SiH_4 , NH_3 , N_2O , etc. which were introduced in the vacuum tub, and performs membrane formation of a-Si, SiN_x , and SiO_2 grade on a substrate It is characterized by the electrode which impresses high-frequency power forming the aluminum film or the alumina film in the front face.

[0028] Moreover, it is good also as a shower plate equipped with the exhaust nozzle which spouts reactant gas for the electrode which impresses said high-frequency power in a vacuum tub.

[0029] Moreover, a coefficient of thermal expansion/proof stress may constitute the electrode with which the aluminum film or alumina film which impresses said high-frequency power was formed in the front face from an ingredient of $1.0 (10^{-6}/\text{K})/(\text{kg}/\text{mm}^2)$ following.

[0030] Moreover, said coefficient of thermal expansion/proof stress are good also considering the electrode material of $1.0 (10^{-6}/\text{K})/(\text{kg}/\text{mm}^2)$ following as an iron alloy or a nickel alloy.

[0031]

[Function] Since the plasma-CVD equipment of this invention formed the aluminum film or the alumina film in the front face of the electrode which impresses high-frequency power, it raises plasma cleaning endurance and the repeat of plasma cleaning of it becomes possible.

[0032] Moreover, when a coefficient of thermal expansion/proof stress uses the ingredient of $1.0 (10^{-6}/\text{K})/(\text{kg}/\text{mm}^2)$ following for an electrode, to the deformation at the time of an elevated temperature, it is strong and homogeneity membrane formation is attained on the substrate of a large area.

[0033]

[Example] When a coefficient of thermal expansion/proof stress exceeded

$1.0(10^{-6}/K)/(kg/mm^2)$, in this invention, a coefficient of thermal expansion/proof stress was used as the ingredient of $1.0(10^{-6}/K)/(kg/mm^2)$ following for the electrode material which impresses high-frequency power because a shower plate caused heat deformation by the temperature rise in the case of discharge, the heterogeneity of the plasma was started and uniform membrane formation became impossible. In addition, the lower limit of the coefficient of thermal expansion/proof stress of an electrode material will be taken as $0.15(10^{-6}/K)/(kg/mm^2)$ extent, if workability and availability are taken into consideration.

[0034] Drawing 1 shows one example of the plasma-CVD equipment of this invention.

[0035] The example of illustration is parallel monotonous mold plasma-CVD equipment, and one shows among drawing the vacuum tub which has the gas feed system 3 connected to the sources 2 of reactant gas, such as a chemical cylinder, and the evacuation system 4 connected to the vacuum pump etc.

[0036] In this vacuum tub 1, two plate-like electrodes 5 and 6 were counterposed and formed, external RF generator 7 was connected to the electrode (cathode: henceforth a cathode) 5 of one of these, and the substrate 8 formed on the electrode (anode plate: henceforth an anode) 6 of another side was attached.

[0037] Moreover, a cathode 5 is constituted in the electrode of the hollow which equipped the front face with the shower plate 9, connects said gas feed system 3 to the centrum, and it was made to make reactant gas blow off from many gas ports 10 established in the shower plate 9 in the vacuum tub 1 to homogeneity.

[0038] Moreover, an anode 6 serves as the heater which heats a substrate 8, and was maintained at ground potential.

[0039] Although said equipment configuration did not have especially the change with conventional plasma-CVD equipment, according to the description of this invention, the aluminum (aluminum) film or the alumina (aluminum $2O_3$) film 11 was formed in the front face of the shower plate 9.

[0040] In addition, in 12 in drawing, an electric insulating plate and 13 show a matching circuit, and 14 shows shielding of a RF.

[0041] The concrete example of this invention is explained below.

[0042] Example 1 this example investigates the property of the ingredient used for a shower plate.

[0043] The property of the ingredient used for a shower plate is shown in Table 3.

[0044]

[Table 3]

	熱膨張係数 $\times 10^{-6}/K$	熱伝導率 W/mK	耐 力 kg/mm^2	熱膨張係数/耐力
アルミニウム	23	168	13	1.8
SUS304	16.4	14	38	0.43
SUS430	10.4	22	21	0.50
ニッケル	13.3	78	15	0.89
ハステロイC-22	12.4	10.1	38	0.33
インコネル625	13.7	9.8	49.2	0.28

備考 熱膨張係数/耐力: ($\times 10^{-6}/K$) / (kg/mm^2)

[0045] It constituted from various ingredients as show the shower plate 9 in Table 3, and the alumina (aluminum 2O3) film 11 with a thickness of 200 micrometers was formed in the front face of each shower plate 9 by the spraying process, respectively.

[0046] Plasma cleaning conditions are shown in the membrane formation condition list to a substrate top below.

I. The membrane formation conditions to a substrate top are 1. Reactant gas and its flow rate: SiH₄ and 1000sccm2.RF power:0.17W/cm23. The pressure at the time of membrane formation: 93Pa(0.7Torr) 4. Charging time value: 12-second per minute 5. Thickness : [0.3micrometer(3000A) 6.] Substrate temperature : It considers as 300 degrees C. the plasma cleaning conditions in II. vacuum tub -- 1. cleaning gas and its flow rate: -- NF₃,500sccm2.RF power: -- 1W/cm23. pressure [at the time of cleaning]: -- 53Pa(0.4Torr) 4. charging-time-value: -- 2 hour 5. substrate temperature: -- it could be 300 degrees C.

[0047] First, said cleaning conditions performed plasma discharge for 2 hours, the inside of the vacuum tub 1 was cleaned, and it was left for 30 minutes after that.

[0048] Next, plasma cleaning in the vacuum tub 1 was continuously 5-batches (one - 3000A of substrate-number of sheets per one batch) -formed the a-Si:H film and performed on said plasma cleaning conditions by said membrane formation conditions on the magnitude [of 360mm] x465mmx substrate 8 which consists of 1.1mm glass (the Corning, Inc. make, 7059).

[0049] And membrane formation of the a-Si:H film and plasma cleaning of a up to [a substrate] were repeated 10 times by turns, and were performed. In addition, it was made to leave after plasma cleaning for 30 minutes.

[0050] It is as follows when membrane formation and plasma cleaning are expressed in order of a process.

process 1 a-Si:H film membrane formation of a up to [a substrate] 5 batch
process 2 The plasma cleaning process 3 a-Si:H film membrane formation of a up to [substrate] Five batch processes 4 plasma cleaning process 5 a-Si:H film membrane formation of a up to [a substrate] Five batch processes 6 Plasma cleaning process 7 a-Si:H film membrane formation of a up to [a substrate] Five batch processes 8 Plasma cleaning process 9 a-Si:H film membrane formation of a up to [a substrate] 5 batch process 10 The plasma cleaning process 11 a-Si:H film membrane formation of a up to [substrate] Five batch processes 12 plasma cleaning process 13 a-Si:H film membrane formation of a up to [a substrate] Five batch processes 14 Plasma cleaning process 15 a-Si:H film membrane formation of a up to [a substrate] Five batch processes 16 Plasma cleaning process 17 a-Si:H film membrane formation of a up to [a substrate] 5 batch process 18 Plasma cleaning process 19 a-Si:H film membrane formation of a up to [a substrate] Five batch processes 20 Plasma cleaning.

[0051] And thickness distribution of the a-Si:H film on a substrate was investigated for every shower plate ingredient after membrane formation of a process 11 in the process 1 list, and the result was shown in drawing 2 (the relation between thickness distribution of a process 1, and a coefficient of thermal expansion/proof stress was expressed with O, and the relation between thickness distribution of a process 11, and a coefficient of thermal

expansion/proof stress was expressed with - mark).

[0052] In order to maintain the thickness distribution on a substrate to $\pm 10\%$ or less so that clearly from drawing 2 , it turns out that a coefficient of thermal expansion/proof stress must constitute the shower plate used as the electrode which impresses high-frequency power from an ingredient of $1.0 \times 10^{-6} \text{ (K)/(kg/mm}^2\text{)}$ following.

[0053] Example 2 this example investigates change of the membrane formation distribution on the substrate after membrane formation.

[0054] Except having made the shower plate ingredient into aluminum and Hastelloy C-22, and having used as the shower plate what formed the alumina film of 200 micrometers of thickness in each front face by the spraying process, like said example 1, membrane formation and plasma cleaning were repeated 10 times by turns, and were performed.

[0055] And the thickness distribution on a substrate was investigated after each membrane formation process, and the result was shown in drawing 3 (the relation between the thickness distribution at the time of using aluminum and a process was expressed with O, and the relation between the thickness distribution at the time of using Hastelloy and a process was expressed with - mark).

[0056] When aluminum was used for a shower plate ingredient so that clearly from drawing 3 , after change arose in thickness distribution in the early phase and thickness distribution reached to 20% after that, thickness distribution showed the saturation state.

[0057] When Hastelloy C-22 was used for a shower plate ingredient, membrane formation and plasma cleaning were repeated and change was not regarded as a line by thickness distribution.

[0058] Therefore, when a coefficient of thermal expansion/proof stress uses Hastelloy C-22 of 0.33 for the shower plate ingredient used as the electrode which impresses high-frequency power shows that the a-Si:H film can be formed in the condition of having been stabilized in uniform thickness, on the substrate of

a large area.

[0059] Example 3 this example investigates the desquamative state of the alumina film formed in the shower plate front face at the time of using NF₃ as gas of plasma cleaning, and is taken as evaluation of corrosion resistance.

[0060] The shower plate ingredient was made into aluminum, stainless steel SUS 304, nickel, and Hastelloy C-22, and what formed the alumina film of 200 micrometers of thickness in each front face by the spraying process was used as the shower plate.

[0061] And it maintains so that substrate temperature may become 300 degrees C for every shower plate using the drawing 1 *****. Set cleaning gas and its flow rate to NF₃, 500 sccm, and RF power is made into 1 W/cm². After performing plasma discharge for 2 hours on the plasma cleaning conditions which set the pressure at the time of cleaning to 53 Pa (0.4 Torr), atmospheric-air disconnection of the inside of the vacuum tub 1 was carried out, and the desquamative state of the alumina film formed in the shower plate front face by viewing was investigated.

[0062] Moreover, the charging time value of the sum total of the time of exfoliation of the alumina film which repeated this plasma cleaning, was performing and was formed in the shower plate front face occurring is investigated, and that result is shown in Table 4.

[0063]

[Table 4]

	剥離発生までの放電時間
アルミニウム	2時間
SUS304	8時間
ニッケル	50時間以上
ハステロイC-22	50時間以上

[0064] By the aluminum by which the ingredient itself is corroded to NF₃ plasma, and stainless steel SUS 304, it turns out that it becomes easy to generate exfoliation of the alumina film formed in the front face by corrosion of a shower plate ingredient (base material) so that clearly from Table 4.

[0065] Example 4 this example investigates the shower plate surface state after the plasma cleaning the case where thermal spraying of the alumina film is carried out to a shower plate front face, and when not carrying out thermal spraying of the alumina film.

[0066] The shower plate ingredient was made into aluminum, stainless steel SUS 304, nickel, and Hastelloy C-22, what formed the alumina film of 200 micrometers of thickness in each front face by the spraying process was prepared as a shower plate, and aluminum, stainless steel SUS 304, nickel, and the shower plate constituted only from Hastelloy C-22 (with [a front face] no formation of an alumina) were prepared apart from this.

[0067] And using the drawing 1 *****, it maintains so that substrate temperature may become 300 degrees C for every shower plate. Set cleaning gas and its flow rate to NF₃, 500 sccm, and RF power is made into 1 W/cm². After performing plasma discharge for 2 hours on the plasma cleaning conditions which set the pressure at the time of cleaning to 53 Pa (0.4 Torr), atmospheric-air disconnection of the inside of a vacuum tub is carried out, viewing investigates the surface state of each shower plate, and the result is shown in Table 5.

[0068]

[Table 5]

	アルミナ溶射なし	アルミナ溶射あり
アルミニウム	変 色	変化なし
SUS 304	黒 化	変化なし
ニッケル	粉状不純物	変化なし
ハステロイC-22	粉状不純物	変化なし

[0069] When the alumina film was not formed in the shower plate front face, discoloration or a powder impurity had adhered, so that clearly from Table 5, but even if it performs plasma cleaning repeatedly by forming an alumina in a shower plate front face, it turns out that it has cleaning endurance.

[0070] In addition, as a result of analyzing the powder impurity seen on the front face of nickel and Hastelloy, nickel, oxygen, silicon, and a fluorine were mainly detected. It turns out that, as for this, the silicon which is the membrane formation

matter, and the nickel which is a shower plate ingredient have caused the reaction with the high energy ion in the plasma during plasma cleaning.

[0071] Therefore, by forming the alumina film in a shower plate front face shows that this surface reaction is controlled.

[0072] Although exfoliation will occur on the alumina film formed in the front face by carrying out long duration use if stainless steel SUS 304 is used for a shower plate ingredient so that clearly from the result of said examples 1, 2, 3, 4, and 5 By limiting the conditions at the time of cleaning, such as making low injection power at the time of plasma cleaning, and replacing cleaning gas with $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ If the alumina film is formed in the front face, it turns out that it is possible to use stainless steel SUS 304 as a shower plate ingredient.

[0073] Although the shower plate in which the alumina film was formed on the front face was used in the example 5 aforementioned example 1, this example investigates the thickness distribution change at the time of using the shower plate in which the aluminum film was formed on the front face.

[0074] Using the shower plate which formed the aluminum (aluminum) film of 150 micrometers of thickness in the front face of Hastelloy C-22 by the spraying process, except having made substrate temperature at the time of plasma cleaning into 250 degrees C at the list, like said example 1, membrane formation and plasma cleaning were repeated 10 times by turns, and were performed at the time of membrane formation.

[0075] And when the thickness distribution after membrane formation of a process 19 was investigated in the process 1, the process 5, and the process 11 list, for thickness distribution of a process 1, thickness distribution of a process 5 was [the thickness distribution of a process 19 of thickness distribution of a process 11] **3.9% **4% **3.8% **3.5%.

[0076] Moreover, as for change, neither was seen when the shower plate front face after plasma cleaning of a process 20 was observed by viewing in the process 2, the process 6, and the process 12 list.

[0077] However, when substrate temperature at the time of cleaning was made

into 350 degrees C or more at the time of membrane formation, it turned out that nebula-ization was seen on the shower plate front face after plasma cleaning of plasma discharge of 2 hours, and the aluminum film formed in the shower plate front face has corroded.

[0078] therefore, the thickness distribution formed on the substrate of a large area as a line in substrate temperature by repeat 250 degrees C or less, then membrane formation and cleaning be in a range (** 10 %) usable enough in use of a-SiTFT, and by form an aluminum film in a shower plate front face show fully have endurance to NF 3 gas cleaning.

[0079] Example 6 this example investigates the desquamative state of the alumina film formed in the shower plate front face at the time of using CF₄ for cleaning gas, and is taken as evaluation of corrosion resistance.

[0080] The shower plate ingredient was made into stainless steel SUS 304 and Hastelloy C-22, and what formed the alumina film of 200 micrometers of thickness in each front face by the spraying process was used as the shower plate.

[0081] It maintains so that it may become. and the equipment of **1** -- using -- every shower plate substrate temperature of 350 degrees C -- ** -- Cleaning gas and its flow rate are set to CF₄, 500sccm, oxygen, and 50sccm. Make RF power into 1 W/cm², and the pressure at the time of cleaning is set to 53Pa (0.4Torr). The place which investigated the charging time value of the sum total of the time of exfoliation of the alumina which repeated the plasma cleaning which made plasma discharge 2 hours, and formed the line in the shower plate front face occurring, When stainless steel SUS 304 is used for a shower plate ingredient, it is 100 hours or more, when Hastelloy C-22 is used for a shower plate ingredient, it is 100 hours or more, and exfoliation was not accepted.

[0082] Therefore, even if it performs plasma cleaning repeatedly by forming the alumina film in the front face of a shower plate ingredient, it turns out that it fully has endurance.

[0083] Example 7 this example investigates the desquamative state of the

aluminum film formed in the shower plate front face at the time of using CF₄ for cleaning gas, and is taken as evaluation of corrosion resistance.

[0084] The shower plate ingredient was made into stainless steel SUS 304 and Hastelloy C-22, and what formed the aluminum film of 200 micrometers of thickness in each front face by the spraying process was used as the shower plate.

[0085] It maintains so that it may become. and the equipment of ¹ -- using -- every shower plate substrate temperature of 250 degrees C -- ² -- Cleaning gas and its flow rate are set to CF₄, 500sccm, oxygen, and 50sccm. Make RF power into 1 W/cm², and the pressure at the time of cleaning is set to 53Pa (0.4Torr). The place which investigated the charging time value of the sum total of the time of exfoliation of the aluminum which repeated the plasma cleaning which made plasma discharge 2 hours, and formed the line in the shower plate front face occurring, When stainless steel SUS 304 is used for a shower plate ingredient, it is 100 hours or more, when Hastelloy C-22 is used for a shower plate ingredient, it is 100 hours or more, and exfoliation was not accepted.

[0086] Therefore, even if it performs plasma cleaning repeatedly by forming the aluminum film in the front face of a shower plate ingredient, it turns out that it fully has endurance.

[0087] Like said example 1, on the substrate, membrane formation of the SiN_x film and plasma cleaning were repeated 10 times by turns, and were performed except having used as the shower plate what formed the alumina film of 200 micrometers of thickness in the front face of example 8 Hastelloy C-22 by the spraying process, and having set the membrane formation matter to a substrate top to SiN_x, using SiH₄, NH₃, and N₂ as reactant gas.

[0088] And when the thickness distribution after membrane formation of a process 11 was investigated in the process 1 list, thickness distribution of a process 1 was ⁴4.7%, and thickness distribution of a process 11 was ⁵5.2%.

[0089] Moreover, when the front face of the shower plate after cleaning of a process 12 was observed in the process 2 list, the process 2 was white and was

white. [of the process 12]

[0090] Therefore, by forming the alumina film in the front face of a shower plate ingredient, membrane formation and cleaning are repeated and that the SiNx film can be formed by uniform thickness turns out to be a line on a substrate.

[0091] Like said example 1, on the substrate, membrane formation of SiO₂ film and plasma cleaning were repeated 10 times by turns, and were performed except having used as the shower plate what formed the aluminum film of 200 micrometers of thickness in the front face of example 9 Hastelloy C-22 by the spraying process, and having set the membrane formation matter to a substrate top to SiO₂, using SiH₄, N₂O, and Ar as reactant gas.

[0092] And when the thickness distribution after membrane formation of a process 11 was investigated in the process 1 list, thickness distribution of a process 1 was **6.3%, and thickness distribution of a process 11 was **6.5%.

[0093] Moreover, when the front face of the shower plate after cleaning of a process 12 was observed in the process 2 list, the process 2 was a metal color and the process 12 was a metal color.

[0094] Therefore, by forming the aluminum film in the front face of a shower plate ingredient, membrane formation and cleaning are repeated and that SiO₂ film can be formed by uniform thickness turns out to be a line on a substrate.

[0095]

[Effect of the Invention] Since the aluminum film or the alumina film was formed in the front face of the electrode which impresses high-frequency power when based on this invention and plasma cleaning endurance can be raised, it can carry out by repeating plasma cleaning with a-Si, SiNx, and membrane formation of SiO₂, and is effective in offering the plasma-CVD equipment fully equipped with endurance.

[0096] Moreover, the effectiveness which supplies reactant gas to homogeneity is in a large area by considering as a shower plate equipped with the exhaust nozzle which spouts reactant gas for the electrode which impresses said high-frequency power in a vacuum tub.

[0097] Moreover, about the electrode which had the aluminum film or alumina film which impresses said high-frequency power formed, when a coefficient of thermal expansion/proof stress uses the ingredient of $1.0 (10^{-6}/K)/(kg/mm^2)$ following, the deformation at the time of an elevated temperature is small, and there is effectiveness made by membrane formation of uniform thickness on the substrate of a large area.

[0098] Moreover, when said coefficient of thermal expansion/proof stress use the electrode material of $1.0 (10^{-6}/K)/(kg/mm^2)$ following as an iron alloy and a nickel alloy, there is effectiveness which can form membranes to homogeneity at a large area using a practically available cheap ingredient.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The explanation diagram of one example of the plasma-CVD equipment of this invention,

[Drawing 2] The characteristic ray Fig. showing the relation between the coefficient of thermal expansion/proof stress of a shower plate ingredient, and thickness distribution,

[Drawing 3] The characteristic ray Fig. showing relation with aging of thickness distribution and thickness distribution,

[Drawing 4] The explanation diagram of conventional plasma-CVD equipment.

[Description of Notations]

1 Vacuum tub 2 Source of reactant gas 3 A gas feed system, 4 Evacuation system 5 Cathode 6 An anode, 7 RF generator 8 Substrate 9 A shower plate, 10 Gas port 11 The aluminum film or alumina film.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

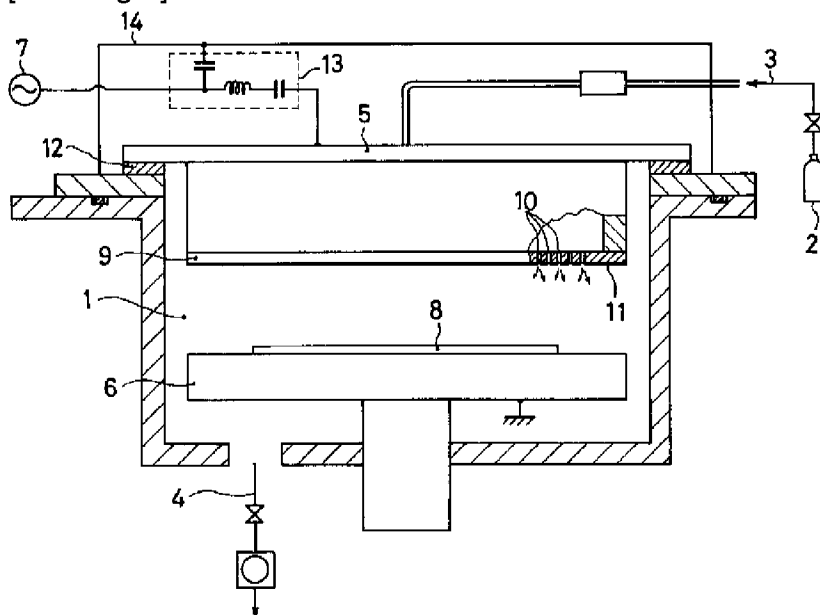
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

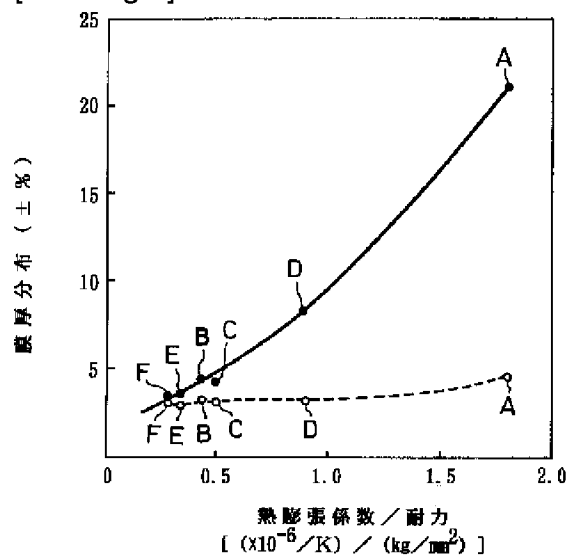
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

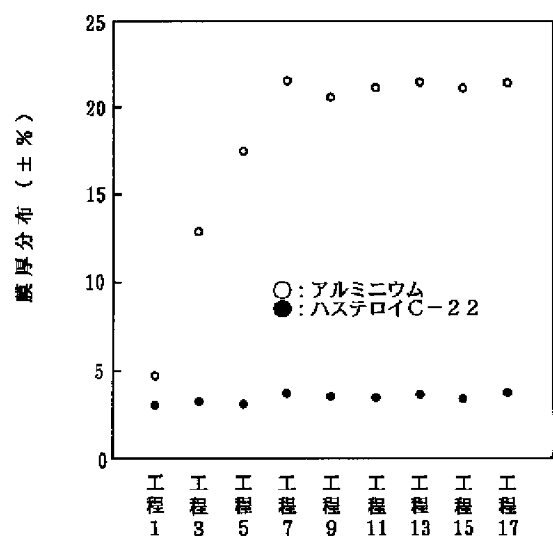


[Drawing 2]

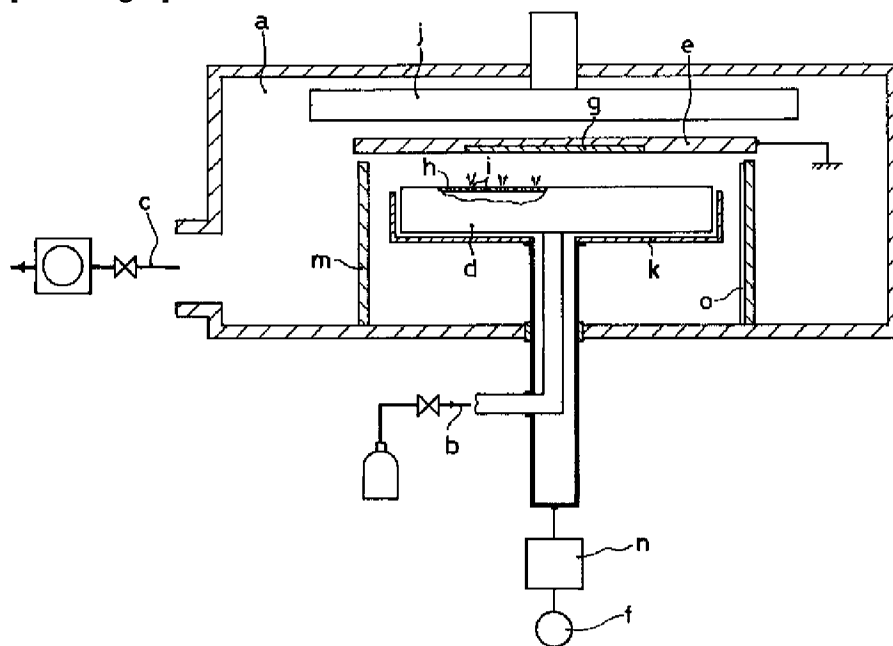


備考 ●: 5回クリーニング後の成膜分布値 (工程11)
○: 初期の成膜分布値 (工程1)
A: アルミニウム
B: ステンレスSUS304
C: ステンレスSUS430
D: ニッケル
E: ハステロイC-22
F: インコネル625

[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]